

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-224011

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

---

(51)Int.Cl.

C07C 69/96  
B01J 31/12  
C07C 68/04  
// C07B 61/00

---

(21)Application number : 06-018660 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 15.02.1994 (72)Inventor : KOU KO

OGATA FUJIMARO

---

## (54) PRODUCTION OF CARBONIC ACID ESTER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a method for advantageously producing a carbonic acid ester by increasing the rate of reaction and sufficiently turning over a catalyst in synthesizing the carbonic acid ester using inexpensive carbon dioxide as a raw material.

**CONSTITUTION:** The characteristic of this method for producing a carbonic acid ester comprises adding amines, phosphines, ammonium salts, phosphonium salts, alkali carbonates, crown ethers, etc., as a cocatalyst in reacting an alcohol with carbon dioxide in the presence of a catalyst composed of a metallic compound and producing the carbonic acid ester.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-224011

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 69/96	Z	9279-4H		
B 01 J 31/12	X			
C 07 C 68/04	A	9279-4H		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-18660	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成6年(1994)2月15日	(72)発明者	黄 虎 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(72)発明者	緒方 不二磨 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 實

(54)【発明の名称】炭酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 安価な二酸化炭素を原料として用いて炭酸エステルを合成するに際し、反応速度を速くして、触媒を充分回転させることにより、炭酸エステルを有利に製造する方法を提供することにある。

【構成】 金属化合物からなる触媒の存在下、アルコールと二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造するに際して、アミン類、ホスフィン類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類、炭酸アルカリ類、クラウンエーテル類などを助触媒として添加することを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【効果】 本発明の助触媒を添加することにより、反応速度を速くして、触媒を充分回転させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属化合物からなる触媒の存在下、アルコールと二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造するに際して、助触媒を添加することを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が一般式(1)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。Aは窒素原子またはリン原子を表す。)で示されるアミン類またはホスフィン類であることを特徴とする方法。

【請求項3】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が一般式(2)

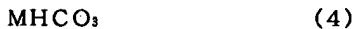


(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。Bは窒素原子またはリン原子を表す。Xはハロゲンまたは水酸基を表す。)で示されるアンモニウム塩類またはホスホニウム塩類であることを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が含窒素環状化合物であることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1記載の製造方法において、助触媒がアニリン、トルイジン、ビリジン、キノリン、モルホリン、イミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)、1, 4-ジアザジシクロ[2, 2, 2]オクタン(DABCO)および1, 5-ジアザシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)から選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする方法。

【請求項6】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が一般式(3)または(4)



(式中、Mはアルカリ金属原子を表す。)で示される化合物であることを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項1記載の製造方法において、助触媒がクラウンエーテルであることを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が前記一般式(3)または(4)で示される化合物とクラウンエーテルとの錯化合物であることを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項1記載の製造方法において、助触媒が一般式(5)



(式中、Rは炭素数1ないし12の炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表す。mは1乃至3の整数を表す。)で示される化合物であることを特徴とする方法。

【請求項10】 請求項1記載の製造方法において、助触媒がブレンステッド酸であることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルコールと二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する方法に関する。炭酸エステルはアルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤、ガソリン添加剤、農薬、医薬、ポリカーボネート製造等の原料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、炭酸エステルは各種の方法で合成できることが知られている。例えば、ホスゲンとアルコールとを反応させて脱塩化水素を伴って炭酸エステルを合成する方法が有名である。しかしこの方法では原料に極めて毒性の強いホスゲンを用いるためその取扱いに注意を要する。また保安上の設備投資が大きくなりコストアップの要因となる。

【0003】 その他の合成法としては一酸化炭素とアルコール及び酸素とを金属触媒の存在下に反応させて、脱水を伴って炭酸エステルを合成する方法が知られている。

例えは銅化合物を触媒として使用する方法としては、特開昭45-11129号に触媒として塩化第二銅、臭化第二銅等の第二銅イオン存在下で一酸化炭素とアルコール及び酸素を反応させる方法が開示されている。また、特公昭60-58739号には触媒として臭化、塩化または過塩素酸第一銅のごとき一価の銅塩を用いて一酸化炭素とアルコール及び酸素を反応させる方法が開示されている。これらの方法では炭酸エステル生成の活性が低いため銅化合物の使用量が多いこと、及びその溶解度が小さいことに起因して触媒成分が多量に析出するため反応操作及び触媒の回収リサイクルに特別な装置が必要なこと、さらにハロゲン化アルキル、エステル等が多く副生すること、一酸化炭素が酸素によって酸化されて二酸化炭素を生成することの欠点がある。特開平1-279859号には銅系触媒は水分により活性低下が起こり易いため、反応液中の水分を3%以下に制御することにより触媒の安定性向上させる方法が提案されている。

【0004】 一方、アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルを合成する方法も公知である。特公昭56-40707号には銀アルコオキサイド類またはチタンアルコオキサイド類の存在下、アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルを合成する方法が開示されている。しかしこの方法では反応の進行にともなって遊離する水により触媒が不活性化され充分に回転しない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述の一酸化炭素とアルコール及び酸素とを銅系触媒の存在下に反応させて炭酸エステルを合成する方法では比較的高価で毒性の強い一酸化炭素を使用すること、酸素の存在下で反応を行う

50 ために酸化による副反応が抑制されにくいこと、遊離す

る水による触媒の活性低下を抑制できないこと等の問題点がある。また二酸化炭素とアルコールとを錫またはチタン系触媒の存在下に炭酸エステルを合成する方法では比較的安価な二酸化炭素を用いること、また反応系に酸素を存在させないことにより一酸化炭素とアルコール及び酸素とから炭酸エステルを合成する際の問題点のいくつかは解決されたが反応速度が遅いことは依然として解決していない。

【0006】本発明の目的は、安価な二酸化炭素を原料として用いて炭酸エステルを合成するに際し、反応速度を速くして、触媒を充分回転させることにより、炭酸エステルを有利に製造する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者らは、金属のアルコキシ化合物を触媒として用いて二酸化炭素とアルコールとから炭酸エステルを合成するに際して、反応速度を速くする方法を観察検討した結果、助触媒を反応系に添加することによって反応が著しく促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明に適用できる触媒は、一般式(6)  
(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>MO<sub>4-n</sub> (6)

(式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はアルキル基またはアリール基を示し、nは0から3の整数を表す。またM<sup>1</sup>は金属原子を表す。) または、一般式(7)

(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>MO (7)

(式中、R<sup>10</sup>はアルキル基またはアリール基を表す。またM<sup>1</sup>は金属原子を表す。) で示される化合物である。例えば、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>としてはメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、フェニル、トリル、アニシルなどが挙げられる。また、M<sup>1</sup>としてはS<sup>n</sup>、T<sup>1</sup>などが挙げられる。本発明に適用できる原料のアルコールは、例えばメタノール、エタノール、ブロノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール、フェノール等の芳香族アルコールが挙げられるが、脂肪族アルコール、特にメタノールが好ましい。

【0009】本発明においては反応の進行にともなって生成する水を除去するために脱水剤を添加してもよい。本発明に適用できる脱水剤は一般式(8)

R<sup>11</sup>-C(OR<sup>12</sup>)<sub>2</sub> (8)

(式中、R<sup>11</sup>は水素またはアルキル基またはアリール基を表す。R<sup>12</sup>はアルキル基またはアリール基を表す。) で示される化合物であって、たとえば、オルト巣酸エステル、オルト酢酸エステルなどが挙げられる。または脱水剤が一般式(9)

R<sup>13</sup>-N=C=N-R<sup>13</sup> (9)

(式中、R<sup>13</sup>はアルキル基またはシクロアルキル基またはアリール基を表す) で示される化合物であって、たとえば、ジシクロカルボジイミドが挙げられる。

【0010】または脱水剤がモレキュラーシープまたはシクロプロパンまたはクロラールでもよい。脱水剤は一種類でも良いし、二種類以上を組み合わせて使用しても良い。本発明に適用できる助触媒は一般式(1)

AR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。Aは窒素原子またはリン原子を表す。) で示されるアミン類またはホスフィン類であってたとえば、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>としてはメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、アリル、フェニル、トリル、アニシルなどが挙げられる。または一般式(2)

BR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>·X (2)

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。Bは窒素原子またはリン原子を表す。Xはハロゲンまたは水酸基を表す。) で示されるアンモニウム塩類またはホスホニウム塩類であってたとえばR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>としてはメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、アリル、フェニル、トリル、アニシルなどが挙げられる。

【0011】またはアニリン、トルイジン等の芳香族アミン、ビリジン、キノリン、モルホリン、イミダゾール、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)、1,4-ジアザジシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)および1,5-ジアザシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)等の含窒素環状化合物が挙げられる。これらは必要に応じて、2種以上を併用することができる。または一般式(3)または(4)

M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3)

MHCO<sub>3</sub> (4)

(式中、Mはアルカリ金属原子を表す。) で示される化合物で、M<sup>1</sup>はたとえばLi、Na、Kが挙げられる。またはクラウンエーテル化合物でたとえば9-クラウン-3、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6が挙げられる。または一般式(3)または(4)で示される化合物とクラウンエーテルとの錯化合物でたとえばLiと12-クラウン-4、Naと15-クラウン-5、Kと18-クラウン-6との錯化合物が挙げられる。

【0012】または一般式(5)

R<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (5)

(式中、Rは炭素数1ないし12の炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表す。mは1乃至3の整数を表す。) で示される化合物であってRとしてはメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、ベンチル、ヘキシルなどが、また、Xとしてはクロル、ブロム、アイ

オドなどが挙げられる。またはブレンステッド酸化合物でたとえばp-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸が挙げられる。反応系内の二酸化炭素分圧は1~250 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~150 kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。反応温度は50~250℃、好ましくは100~200℃の範囲である。反応温度が低すぎると反応速度が遅くなり、また高すぎると生成した炭酸エステルの分解反応が促進され好ましくない。

## 【0013】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は下記の例の範囲に限定されるものではない。

## 【0014】実施例1

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫1.5g、助触媒としてテトラブチルアンモニウムヨウダイド1.8g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル35.6gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を搅拌しつつ150℃に加熱し、24時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100 kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、22.9gの炭酸ジメチルが生成した。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して51.2倍モルであった。すなわち触媒は25.6回転したことになる。

## 【0015】実施例2

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫1.5g、助触媒としてテトラブチルアンモニウムヨウダイド1.8g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル17.2gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を搅拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100 kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、11.2gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して25.0倍モルであった。すなわち触媒は12.4回転したことになる。

## 【0016】実施例3

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてテトラブチルアンモニウムヨウダイド0.9g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガ

スを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を搅拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100 kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、7.0gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して31.2倍モルであった。すなわち触媒は15.6回転したことになる。

## 【0017】実施例4

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてトリエチルアミン0.5g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を搅拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100 kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.6gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して7.2倍モルであった。すなわち触媒は3.6回転したことになる。

## 【0018】実施例5

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてDBU0.7g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を搅拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100 kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.8gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して8.2倍モルであった。すなわち触媒は4.1回転したことになる。

## 【0019】実施例6

搅拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてトリフェニルfosfin 1.3g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30 kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しか

る後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.7gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して8.0倍モルであった。すなわち触媒は4.0回転したことになる。

## 【0020】実施例7

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.9gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して8.6倍モルであった。すなわち触媒は4.3回転したことになる。

## 【0021】実施例8

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒として18-クラウン-6 0.7g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.5gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して6.8倍モルであった。すなわち触媒は3.4回転したことになる。

## 【0022】実施例9

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2gと18-クラウン-6 0.7g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、2.2gの炭酸ジメチル

トクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、2.5gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して11.2倍モルであった。すなわち触媒は5.6回転したことになる。

## 【0023】実施例10

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫0.8g、助触媒としてジブチルジクロロ錫0.8g、脱水剤としてオルト酢酸トリメチル10.0gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は約100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、1.4gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して6.2倍モルであった。すなわち触媒は3.1回転したことになる。

## 【0024】比較例1(実施例1との比較)

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫1.5g、脱水剤としてオルト酢酸メチル35.6gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、24時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、5.7gの炭酸ジメチルが生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して12.8倍モルであった。すなわち触媒は6.4回転したことになる。

## 【0025】比較例2(実施例2との比較)

攪拌装置付きの内容量100mlのSUS製のオートクレーブにメタノール10ml、触媒としてジブチルジメトキシ錫1.5g、脱水剤としてオルト酢酸メチル17.2gを仕込み、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを導入してオートクレーブ内を炭酸ガスで3回置換した後オートクレーブの内圧を30kg/cm<sup>2</sup>に調整した。しかる後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、8時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は100kg/cm<sup>2</sup>に達していた。冷却後残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、2.2gの炭酸ジメチル

が生成している事が確認された。生成した炭酸ジメチルの量は添加した触媒に対して5.0倍モルであった。すなわち触媒は2.5回転したことになる。以上、反応系への助触媒の添加により触媒の回転数が著しく向上する結果が得られた。

【0026】

【発明の効果】アルコールと二酸化炭素を原料として炭酸エステルを合成するに際し、本発明の助触媒を用いることにより、反応速度を速くして、触媒を充分回転させることができ、炭酸エステルを有利に製造することができる。